

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222181

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.CI.

H01J 49/16

(21)Application number : 07-305939

(71)Applicant : DEUTSCHE FORSCH & VERS LUFT
RAUMFAHRT EV

(22)Date of filing : 24.11.1995

(72)Inventor : GROTHEER HORST-HENNING
OSER HARALD
THANNER REINHOLD

(30)Priority

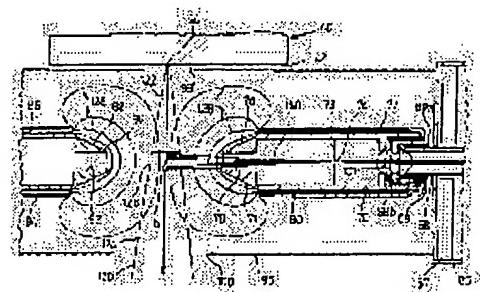
Priority number : 94.4441972 Priority date : 25.11.1994 Priority country : DE

(54) METHOD AND DEVICE FOR DETECTING SAMPLE MOLECULE IN CARRIER GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a device by which sensitivity is remarkably enhanced in mass spectrometric measurement on the basis of resonance promoting plural photon ionization.

SOLUTION: A method and a device are constituted in such a way that a dispersed stream of carrier gas 120 is generated by the carrier gas 120 expanding in a vacuum by passing through a nozzle 40, a sample molecule absorbs a photon in an ionization zone 126 of a carrier gas flow 120 and is selectively ionized, a sample molecule ion is generated, the sample molecule ion is pulled in a mass spectrometer by an attractive electric field, and the sample molecule in the carrier gas stream measured by the mass spectrometer is detected. A continuum zone of the carrier gas stream 120, a molecular beam zone of the carrier gas stream and a boundary between the continuum zone and the molecular beam zone are found, and the sample molecule is ionized in the vicinity of this boundary. A resistance (xT) of this boundary from a nozzle outlet opening is found, and the sample molecule is ionized at a distance of about $0.5 xT$ to about $3 xT$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2807201
[Date of registration] 24.07.1998
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-222181

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 J 49/16

H 01 J 49/16

審査請求 有 請求項の数47 OL (全16頁)

(21)出願番号 特願平7-305939

(22)出願日 平成7年(1995)11月24日

(31)優先権主張番号 P 44 41 972 : 4

(32)優先日 1994年11月25日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 591023631

ドイチュ フォルシュングスアンシュタルト フュア ルフトーウント ラウムファールト エー. ファウ.

ドイツ連邦共和国, 53111 ボン (番地
なし)

(72)発明者 ホルストーヘンニンク グロテール
ドイツ連邦共和国, 70597 ストゥットガルト, カーループファーフーシュトラーセ
78

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

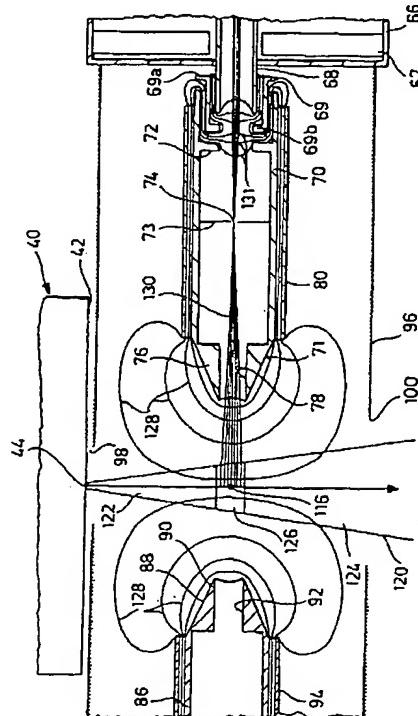
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キャリヤーガス中のサンプル分子の検出方法と装置

(57)【要約】

【課題】 共鳴促進複数光子イオン化に基づく質量分析測定において、顕著に感度が高められた方法と装置を提供する。

【解決手段】 ノズルを通じて真空中で膨張するキャリヤーガスによってキャリヤーガスの分散流が発生し、キャリヤーガス流のイオン化ゾーンにおいてサンプル分子が光子を吸収して選択的にイオン化され、サンプル分子イオンが生成し、サンプル分子イオンは引力電場によって質量分析計に引き込まれ、質量分析計で測定されるキャリヤーガス流中のサンプル分子を検出する方法・装置であって、キャリヤーガス流の連続体ゾーン、キャリヤーガス流の分子ビームゾーン、及び連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界が求められ、サンプル分子が、この境界付近でイオン化される。この境界のノズル出口開口部からの距離 (x_1) が求められ、サンプル分子は約 $0.5 x_1 \sim 3 x_1$ の距離でイオン化される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ノズルを通じて真空中で膨張するキャリヤーガスによってキャリヤーガスの分散流が発生し、キャリヤーガス流のイオン化ゾーンにおいてサンプル分子が光子を吸収して選択的にイオン化され、サンプル分子イオンが生成し、サンプル分子イオンは引力電場によって質量分析計に引き込まれ、質量分析計で測定されるキャリヤーガス流中のサンプル分子を検出する方法であつて、キャリヤーガス流の連続体ゾーン（キャリヤーガス温度はノズル出口開口部からの距離（x）が長くにつれ低下する）、キャリヤーガス流の分子ビームゾーン（ノズル出口開口部からの距離（x）がさらに長くなつてもキャリヤーガス温度は本質的にさらに低下することはない）、及び連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界が求められ、サンプル分子が、連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界付近でイオン化されることを特徴とするサンプル分子検出方法。

【請求項2】 分子ビームゾーンと連続体ゾーンの間の境界の、ノズル出口開口部からの距離（ x_1 ）が求められ、サンプル分子が、ノズル出口開口部から約0.5 x_1 ～約3 x_1 の距離（x）でイオン化されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 サンプル分子が、ノズル出口開口部から約0.8 x_1 ～約2 x_1 、好ましくは約0.9 x_1 ～約1.5 x_1 の距離（x）でイオン化されることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 サンプル分子が、ノズル出口開口部から約7cm未満、好ましくは約3cm未満の距離（x）でイオン化されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 引力電場が、約3cm未満、好ましくは約2cm未満の外径を有する出鼻形引込み電極によって発生することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 パルス化されたノズルによってパルス化されたキャリヤーガス流が発生することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 キャリヤーガスのパルス化された流れが、約0.15未満、好ましくは約0.05未満のパルス／休止の比で発生することを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項8】 引力電場が、ノズルと引力電場発生引込み電極の間に配置された静電シールドによって遮蔽されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 静電シールドが引込み電極を取り囲むことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】 静電シールドが引込み電極を、引込み電極の縦軸に回転対称に取り囲むことを特徴とする請求項9に記載の方法。

10

2

【請求項11】 静電シールドが、キャリヤーガス粒子が大量に通過することを許容することを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】 静電シールドが、引込み電極と共に引力電場発生対向電極をさらに取り囲むことを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】 キャリヤーガス流が、入口開口部を通じて静電シールド内に入り、出口開口部を通じて静電シールドから出ることを特徴とする請求項9～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】 引込み電極と、引込み電極に本質的に対称な対向電極によって、キャリヤーガス流の軸を通じて広がる平面に本質的に反対称な引力電場が発生することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】 入口開口部を備えた対向電極によって引力電場が発生し、サンプル分子のイオン化の際に放出された電子が、引力電場によって入口開口部を通じて対向電極内に引き込まれることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】 引力電場が、サンプル分子イオンをイオン化ゾーンから、引込み電極の内部の、引力電場発生引込み電極の縦軸上の共通交点で交わる経路に導くことを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】 前記交点を通過しない経路の粒子は、開口間仕切によって質量分析計から排除されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】 引力電場発生引込み電極に同軸で大地電位の電場形成電極が、イオン化ゾーンと引込み電極の間の引力電場の等電位面の曲率を高めることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】 質量分析計内に引き込まれるサンプル分子が、光学的手段によって、質量分析計の軸に本質的に平行な経路上に導かれることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】 引力電場が、サンプル分子イオンをイオン化ゾーンから、引込み電極の内部の、引力電場発生引込み電極の縦軸上の共通交点で交わる経路に導くことを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項21】 質量分析計としてリフレクトロンを使用することを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】 本質的に非導電性材料で作成されたノズルを使用することを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】 真空中へのキャリヤーガスの膨張によってキャリヤーガスの発散流を発生させるノズル、キャリヤーガス流のイオン化ゾーンにおいてサンプル分子が光子を吸収して選択的にイオン化されてサンプル分子イ

50

オンを生成させる手段、質量分析計、及び引込み電極によって質量分析計内にサンプル分子イオンを引き込む引力電場発生手段を含むキャリヤーガス中のサンプル分子を検出するための装置であって、イオン化ゾーン(126)が、キャリヤーガス流(120)について求められる連続体ゾーン(122)(キャリヤーガス温度はノズル(40)出口開口部(44)からの距離(x)が長くにつれ低下する)とキャリヤーガス流(120)について求められる分子ビームゾーン(124)(ノズル(40)出口開口部(44)からの距離(x)がさらに長くなつてもキャリヤーガス温度は本質的にさらに低下することはない)の間の、キャリヤーガス流(120)について求められる境界付近に配置されたことを特徴とするキャリヤーガス中のサンプル分子の検出装置。

【請求項24】 イオン化ゾーンが、ノズル(40)出口開口部(44)から約0.5x₁～約3x₁(x₁は、連続体ゾーン(122)と分子ビームゾーン(124)の間の境界の、ノズル(40)出口開口部(44)からの距離)の距離(x)を有することを特徴とする請求項23に記載の装置。

【請求項25】 イオン化ゾーン(126)が、ノズル(40)出口開口部(44)から約0.8x₁～約2x₁、好ましくは約0.9x₁～約1.5x₁の距離を有することを特徴とする請求項24に記載の装置。

【請求項26】 イオン化ゾーン(126)が、ノズル(40)出口開口部(44)から約7cm未満、好ましくは約3cm未満の距離(x)を有することを特徴とする請求項23～25のいずれか1項に記載の装置。

【請求項27】 引力電場発生手段が、約3cm未満、好ましくは約2cm未満の外径を有する出鼻形引込み電極(71)を備えたことを特徴とする請求項23～26のいずれか1項に記載の装置。

【請求項28】 ノズル(40)が、パルス化されたキャリヤーガス流(120)を発生させるパルスされたノズルであることを特徴とする請求項23～27のいずれか1項に記載の装置。

【請求項29】 約0.15未満、好ましくは約0.05未満のパルス／休止の比でパルス化されたキャリヤーガス流(120)が、パルスされたノズル(40)によって発生可能であることを特徴とする請求項28に記載の装置。

【請求項30】 装置(10)が、ノズル(40)と引込み電極(71)の間に配置された静電シールド(96)を備えたことを特徴とする請求項23～29のいずれか1項に記載の装置。

【請求項31】 静電シールド(96)が引込み電極(71)を取り囲んだことを特徴とする請求項30に記載の装置。

【請求項32】 静電シールド(96)が、引込み電極(71)の軸に回転対称に引込み電極(71)を取り囲んだことを特徴とする請求項31に記載の装置。

【請求項33】 静電シールド(96)が、キャリヤーガス粒子を大量に通過可能であることを特徴とする請求項30～32のいずれか1項に記載の装置。

【請求項34】 静電シールド(96)が、引込み電極(71)と共にさらに引力電場発生対向電極(88)を取り囲むことを特徴とする請求項31～33のいずれか1項に記載の装置。

【請求項35】 静電シールド(96)が、キャリヤーガス流(120)の入口開口部(98)と出口開口部(100)を有することを特徴とする請求項30～34のいずれか1項に記載の装置。

【請求項36】 引力電場発生手段が、キャリヤーガス流(120)の軸を通て広がる平面に関し、引込み電極(71)に本質的に対称な対向電極(88)を備えたことを特徴とする請求項23～35のいずれか1項に記載の装置。

【請求項37】 引力電場発生手段が、サンプル分子のイオン化の際に放出された電子が対向電極(88)に入り込むための入口開口部(92)を有する対向電極(88)を備えたことを特徴とする請求項23～36のいずれか1項に記載の装置。

【請求項38】 引込み電極(71)が、イオン化ゾーン(126)の方向の垂線を持つ外面を本質的に有しないことを特徴とする請求項23～37のいずれか1項に記載の装置。

【請求項39】 引力電場発生手段が、引込み電極(71)の方向の垂線を持つ外面を本質的に有しない対向電極(88)を備えたことを特徴とする請求項23～38のいずれか1項に記載の装置。

【請求項40】 引力電場が、サンプル分子イオンをイオン化ゾーン(126)から、引込み電極(71)の内部の本質的に引込み電極(71)の縦軸上の共通交点(74)で交わる経路(130)に導くように、引力電場発生手段が設計されたことを特徴とする請求項23～39のいずれか1項に記載の装置。

【請求項41】 装置(10)が、引込み電極(71)内に配置された開口間仕切を備え、前記間仕切が、前記交点(74)を通らない経路(130)を有する粒子を質量分析計(56)から排除することを特徴とする請求項40に記載の装置。

【請求項42】 引力電場発生手段が、イオン化ゾーン(126)と引込み電極(71)の間の引力電場の等電位面(128)の曲率を高めるための、引込み電極(71)に同軸で大地電位の電場形成電極(80)を備えることを特徴とする請求項23～41のいずれか1項に記載の装置。

【請求項43】 引力電場発生手段が、イオン化ゾーン(126)と対向電極(88)の間の引力電場の等電位面(128)の曲率を高めるための、対向電極(88)に同軸で大地電位の電場形成電極(94)と対向電極(88)を備えることを特徴とする請求項23～42のいずれか1項に記載の装置。

【請求項44】 装置(10)が、質量分析計(56)内に引き込まれたサンプル分子イオンを、質量分析計(56)の軸に本質的に平行な経路に導くイオン光学的手段(69)を備えることを特徴とする請求項23～43のいずれか1項に記載の装置。

【請求項45】 引力電場がサンプル分子イオンをイオン化ゾーン(126)から、引込み電極(71)の内部の、引込み電極(71)の縦軸上の共通交点(74)で本質的に交わる経路に導くように引力電場発生手段が設計され、イオン光学的手段(69)が、その焦点(74)がサンプル分子イオン経路(130)の交点に一致するように引込み電極(71)と質量分析計(56)の間に配置されたことを特徴とする請求項44に記載の装置。

【請求項46】 質量分析計(56)がリフレクtronであることを特徴とする請求項23～45のいずれか1項に記載の装置。 10

【請求項47】 ノズル(40)が、本質的に非導電性材料から作成されたことを特徴とする請求項23～46のいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、キャリヤーガス中のサンプル分子の検出方法に関するものであり、キャリヤーガスの発散流が、キャリヤーガスがノズルを通って真空中で膨張することによって生じ、光子を吸収することによってサンプル分子は選択的にイオン化され、キャリヤーガス流のイオン化ゾーン内でサンプル分子イオンを生成し、サンプル分子イオンは引力電場によって質量分析計に引きつけられ、そして質量分析計で検出される。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 このタイプの方法は、例えば「共鳴促進複数光子イオン化(resonance enhanced multiphoton ionization)」の索引で文献より知ることができるが、この用語は、狭義には選択的な光イオン化に使用されるプロセスのみに関係する。この技術を用いると、いくつかの種類のサンプル分子については、ppbの濃度範囲で測定が可能であるが、これらの感度は、例えばダイオキシンの連続測定については十分でない。例えば原料ガス中のH7CDDのオンライン測定について、H7CDDのイオン化率が他の塩化芳香族化合物のそれと同等だとすれば、約3桁の感度増加が必要である。

【0003】 従って、本発明の基本的な目的は、上記のようなタイプのプロセスを改良し、選択性を犠牲することなくプロセス感度を顕著に高めることである。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】 本発明によると、この目的は、請求項1の前置部の特徴、即ちキャリヤーガス流の連続体ゾーンにおいて、キャリヤーガス温度は、ノズル出口開口部からの距離(x)が長くなるにつれて低下し、キャリヤーガス流の分子ビームゾーンにおいては、キャリヤー温度はノズル出口開口部からの距離(x)が長くなつても本質的にさらには低下せず、連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界が求め

られ、サンプル分子は連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界に近いイオン化ゾーンにおいてイオン化される、といった特徴を有する方法によって達成される。

【0005】 独創的アイデアは、キャリヤーガス流は、真空中の膨張の際に連続的に次第に降温するのではなく、ノズル出口開口部からある距離で最低温度に達するといった知見に基づく。温度下降は、局所的な流速と局所的な音速の比であるマッハ数の増加と関係する。最低温度におけると同じノズル出口開口部からの距離で、最大又は最終的マッハ数に達する。

【0006】 キャリヤーガス温度は、キャリヤーガス粒子(particles)の速度分布の幅より通常の方法で測定される。この「並進(translational)温度」と別に、複数原子のキャリヤーガス分子については、回転又は振動レベルの占有に基づいて補足的な温度が測定されることができるが、これらの温度は特定の条件下においては、並進温度と相違し、相互に異なることがある。しかしながら、これらの温度はいずれもノズル出口開口部から本質的に同じ距離で最小に達する。

【0007】 キャリヤーガス分子だけでなく複数サンプル分子についても別な温度を定義することができるが、後者の温度は互いに異なることがあり、またキャリヤーガスとも異なることがある。ここで、これらサンプル分子の温度は、キャリヤーガス温度と同様にノズル出口開口部の同じ距離から本質的にそれ以上降温しない。下記において、キャリヤーガスとサンプル分子について別々に測定された温度を区別せず、用語「温度」は、並進、回転、及び振動に基づく温度の総合的用語として使用する。

【0008】 ノズル出口開口部と最低温度に達する距離の間のキャリヤーガス流の領域を「連続体ゾーン(continuum zone)」と称す。ノズル出口開口部からこの連続体ゾーンよりさらに先のキャリヤーガス流の領域を「分子ビームゾーン(molecular beam zone)」と称する。光イオン化の選択性は、感度と同様に、キャリヤーガス流のイオン化ゾーンのサンプル分子の温度が低くなると増加し、従って連続体ゾーンに比較して分子ビームゾーンの方が高いが、分子ビームゾーンの中にイオン化ゾーンを配置することでは、さらに改良することはできない。

【0009】 サンプル分子を検出するプロセス感度は、サンプル分子の密度に本質的に比例し、ノズル出口開口部からの距離(x)が長くなることに伴うキャリヤーガス流の発散のため、距離xの自乗に本質的に反比例する。本発明の技術的思想によると、この検出プロセスにおける最も可能性のある選択性と感度は、連続体ゾーンと分子ビームゾーンの位置(例えば、ノズル直径とノズルに及ぼす圧力に依存する)と範囲、及びこれらゾーン間の境界位置が、キャリヤーガス流について求められ、サンプル分子がこの境界近くでイオン化されたときに最も良好に達成されることがある。

【0010】このことは、サンプル分子の出来るだけ大きい降温（選択的光イオン化に必要）が、キャリヤーガス流の発散によるキャリヤーガス密度（従ってサンプル分子密度）のさらなる低下を不可避とせずに、維持されることを意味する。本発明のプロセスの好ましい態様において、連続体ゾーンと分子ビームゾーンの境界のノズル出口開口部からの距離(x_1)が求められ、サンプル分子は、ノズル出口開口部から約 $0.5x_1$ ～約 $3x_1$ の距離(x)でイオン化される。ここで、距離 x_1 は実験的に又は気体運動論より理論的に確認することができる。

【0011】ノズル出口開口部から約 $0.8x_1$ ～約 $2x_1$ 、さらに好ましくは約 $0.9x_1$ ～約 $1.5x_1$ の距離(x)でサンプル分子がイオン化されることが特に有利なことが見出されている。キャリヤーガス流の連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界の、ノズル出口開口部からの距離(x_1)は、ノズル出口直徑とノズルに及ぼす圧力の増加とともに長くなる。ここで、圧力と出口直徑の増加とともにノズルを通る質量流量もまた増加し、このため適切な真空を保つことが次第に困難になる。ノズル圧力と出口直徑は、キャリヤーガス流の連続体ゾーンと分子ビームゾーンの境界、従ってイオン化ゾーンが、ノズル出口開口部からの平均距離で約7cm未満、好ましくは約3cm未満であるように調節されるようを選択することが有利である。

【0012】さらに、キャリヤーガスのパルス流がパルス動作ノズルによって発生したとき、真空を出来るだけ良好に維持することが有益である。キャリヤーガスのパルス流は、約0.15未満、好ましくは約0.05未満のパルス／休止の比で発生することが特に好ましい。また、長鼻又は出鼻形(snout-shaped)の引込み電極(pulling electrode)によって引力電場(electrical pulling field)が発生する場合、その外径は、ノズル出口開口部とイオン化ゾーン間の距離の2倍よりも小さいことが有利である。このような出鼻形の引込み電極は、イオン化ゾーンとノズル出口開口部の間の距離が短くサンプル分子イオンがその軸にそって質量分析計に引込まれるときでも、引込み電極の出口がイオン化ゾーンの直ぐ近くに配置されることを可能にし、散乱、電荷移動、又は分離をもたらすことがあるキャリヤーガス又は他のサンプル分子との相互作用によって生じる妨害を出来るだけ回避するため、イオン化箇所と引込み電極入口間の、サンプル分子イオンが広がるべき距離が短く維持されることができる。

【0013】ノズルと引力電場発生引込み電極との距離が短い場合でも、ノズルによる引力電場の何らかの歪みを避けるため、ノズルと引込み電極の間に配置された静電シールドで引力電場を遮蔽することが有益である。この遮蔽効果は静電シールドが引込み電極を取り囲むことが最も有効である。静電シールドは引込み電極の縦軸を

回転対称状に取り囲むことが有益である。この場合、引力電場を引込み電極の縦軸に回転対称状に発生することができ、全ての発生したサンプル分子イオンをこの縦軸の方向に加速させる。

【0014】また、静電シールドを例えば格子のように設計されることにより、キャリヤーガス粒子の広範囲な通過を可能にすることが好ましい。このようにして、中性キャリヤーガス粒子の、キャリヤーガス流と引込み電極の間の領域への進入又は静電シールド上で反射した後の引込み電極への不都合な進入の危険が減らされる。ノズルによって生じる何らかの歪みから引力電場を全体的に保護するため、静電シールドが、引込み電極と共に引力電場を発生する対向電極をさらに取り囲むことが好ましい。

【0015】また、入口開口部を通って静電シールドに入りて出口開口部を通して静電シールドから出るキャリヤーガス流によって、キャリヤーガス流と引込み電極の間の領域への又は引込み電極へのキャリヤーガス粒子の全ての不都合な散乱を首尾よく防ぐことができる。引込み電極に本質的に対称な対向電極を用い、キャリヤーガス流の軸を通って広がる平面に本質的に反対称(antisymmetric)な引力電場を発生させることが好ましい。

【0016】入口開口部を有する対向電極によって引力電場が発生し、サンプル分子のイオン化の際に離れた電子が、入口開口部を通って対向電極に引力電場によって引込まれることが好ましい。このことは、対向電極の方に加速されるこれらの電子が、本来質量分析計に入る原子又はイオンに対向電極の表面の外で衝突し、又はキャリヤーガス分子をイオン化させ、このようにサンプル分子の検出を妨害することを大幅に防ぐことを意味する。

【0017】また、引力電場が、サンプル分子イオンをイオン化ゾーンから、引込み電極の縦軸上の引込み電極内部の共通交点で実質的に交わる経路上に導くことが有益である。このことは、サンプル分子イオンの全経路が、空間的に狭く限られ、必要により適当なイオン光学的手段によって質量分析計の中に導かれることができる領域を通り延びることを確保する。

【0018】最適なイオン光学的像処理のためには、サンプル分子のイオン化は質量分析計の軸の上又はその近くで生じることが好ましい。特に好ましくは、交点を通って延びない経路の分子を、開口間仕切によって質量分析計から別離する。このようにして、中性キャリヤーガス粒子又はサンプル分子が質量分析計の中に拡散することによる質量分析計の真空の全ての悪化が防止され、散乱によって前記経路から逸脱するサンプル分子イオンによって生じる妨害が回避される。

【0019】イオン化ゾーンと引込み電極の間の引力電場の等電位面の曲率を高めるために引込み電極と同軸で大地電位の電場形成電極が好都合に提供された場合、この程度により、イオン化ゾーンの端部領域から引込み電

極の縦軸に直角な方向に延びるサンプル分子についても引込み電極の入口開口部の方向に加速されることができる。

【0020】質量分析計に入るイオンビームの開きは、質量分析計に引き込まれるサンプル分子イオンがイオン光学的手段によって質量分析計の軸に本質的に平行な経路に導かれると、さらに低下する。引力電場が、サンプル分子をイオン化ゾーンから、電極の内部の引込み電極の縦軸上の実質的に共通交点で交差する経路に導くとき、及び焦点がサンプル分子イオンの経路の交点に一致するようにイオン光学的手段を引込み電極と質量分析計の間に配置したとき、サンプル分子イオンの経路のこのような平行化が特に簡単な仕方で可能であり、イオン光学的手段が、そのイオン光学的装置の焦点を通って移動するイオンを、そのイオン光学的軸に平行な経路に導くためである。

【0021】イオン質量の検出のために使用されるタイプの質量分析計について、これまで細目が提供されていない。原理的に、イオン質量の分析について、任意の所望の質量分析計を使用することができる。ここで、質量分析計としてリフレクトロン(reflectron)を使用することが特に好ましい。このリフレクトロンは時間依存飛行式(time-of-flight)質量分析計であり、質量分析計に進入したイオンは先ず無電場(field-free)領域を一定速度で通過し、次いで逆転位置でその運動方向が逆になるまで減速場中で減速され、次いでそのイオンは再度加速されて元の速度であるが逆方向で減速場を離れ、そのイオンは、再度無電場領域を一定速度で通過するときに検出器によって最終的に検出される。

【0022】リフレクトロンの原理は、同じ質量を有するけれどリフレクトロンの入口で速度が遅いイオンは、質量分析計の入口開口部から検出器までの必要飛行時間が本質的に同じであるといった長所を提供する。比較的高い入口速度を有するイオンは無電場領域を通過するに比較的短い時間を必要とするが、反対に、減速場で比較的長い時間留まり、これは最初は比較的遅いイオンと同じ時間的ずれで、比較的高い入口速度から減速されるためである。

【0023】無電場領域で覆われる距離が減速場の強度と適当に整合した場合、イオン入口速度の領域での全飛行時間は、この速度に僅かに依存するに過ぎないことが可能である。このことは、イオン化ゾーンが大きな範囲を有し、このためサンプル分子イオンが引力電場から異なるエネルギーを吸収しても、高い質量分解能がやはり得られることを意味する。即ち、引力電場の電界線にそってイオン化ゾーンのサイズが大きくされることができ、その結果、イオン化サンプル分子の数、従ってサンプル分子を検出するプロセス感度が高められる。

【0024】本発明の好ましい態様において、非導電性材料で作成されたノズルが使用のために提供される。こ

のようなノズルは、導電性材料から作成されたノズルよりも引力電場を歪める程度が少ない。また、本発明の目的は、キャリヤーガス中のサンプル分子を検出するための装置によって達成され、この装置は、キャリヤーガスの真空への膨張によりキャリヤーガスの発散流を発生するノズル、光子の吸収によりキャリヤーガス流のイオン化ゾーン中でサンプル分子イオンを形成するためのサンプル分子の選択的イオン化手段、質量分析計、及び引込み電極を用いて質量分析計中にサンプル分子イオンを引き込むための引力電場を発生する手段を含み、イオン化ゾーンは、キャリヤーガス流について定められる連続体ゾーン(キャリヤーガス温度はノズル出口開口部からの距離(x)が長くなるにつれてと低下する)とキャリヤーガス流について定められる分子ビームゾーン(キャリヤーガス温度はノズル出口開口部からの距離(x)がさらに長くなつても本質的にそれ以上低下しない)との境界の近くに設定される。

【0025】本発明の装置は、キャリヤーガスの連続体ゾーンと分子ビームゾーンの間の境界付近でサンプル分子イオン化が生じ、そこで選択的光イオン化に必要な出来るだけ大きなキャリヤーガス降温が達成され、キャリヤーガス流の発散に付随的なキャリヤーガス密度のさらなる低下が不可避でないといった長所を提供する。本発明の装置の有益な開発は請求項24～37、40～47の主題であり、その効果は、請求項2～22に関連して上記に説明されている。

【0026】請求項38による本発明の装置の開発は、引込み電極の外面の外でイオンによって衝撃を受け、それによってイオン化した粒子が、イオン化ゾーンの方向に加速されずにこのゾーンの後ろに導かれるといった長所を提供する。また、このことは、引込み電極の外で衝撃を受けた粒子が、キャリヤーガス粒子、キャリヤーガス粒子分解部分、又はサンプル分子をイオン化したときに生じる可能性がある妨害作用を低下させる。

【0027】請求項39による本発明の装置の開発は、サンプル分子のイオン化の際に放出された電子によって対向電極の外面の外で場合により衝撃を受けてそれによりイオン化された粒子が、対向電極と引込み電極の間に配置されたイオン化ゾーンと引込み電極の方向に加速されず、それらの後方に導かれるといった長所を有する。このことは、対向電極から出た粒子が質量分析計に進入し、キャリヤーガス粒子又はサンプル分子分解部分をイオン化するときに生じることがある妨害作用を低下させる。

【0028】本発明のこの他の特徴と長所は、次の説明と、1つの態様を示す図面によって明らかになるであろう。

【0029】

【発明の実施の形態及び実施例】図1に示し、全体を10と示したキャリヤーガス中のサンプル分子を検出するた

めの装置は、パイプ又は管の十字形の真空チャンバー12を備える。この十字パイプは、例えば垂直方向の軸15を有する第1パイプ14、及び軸15に直角な向きの軸17を有する第2パイプ16を備え、第1パイプ14の軸15と第2パイプ16の軸17は、中央領域18が両パイプ14と16の内部に存在して形成されるように交差する。

【0030】中央領域18から上に延びる第1パイプ14の上側区画20は、第1パイプ14と同軸でその直径は第1パイプより大きい円柱状カバー22によって閉じられる。カバー22の端面は第1パイプ14から離れているため、カバー22は例えば4本の円柱状支持棒24を支え、支持棒24の軸は第1パイプ14の軸15と平行に向き、カバー22の周囲近くに第1パイプ14の軸15から同じ距離で、その軸に対してそれぞれ90°の角度で開いて配置されている。各々の支持棒24はそれと同軸なガイド棒26を支持し、その直径は支持棒24の直径より小さく、ガイド棒の各々は、第1パイプ14に同軸な締め付けリング28の外壁に取り付けられた締め付けブロック30内の穴を通る。

【0031】締め付けブロック30はガイド棒26に接触して上下に滑ることができ、各々は固定ネジ32で垂直位置に固定されることができる。ガイド棒26による締め付けブロック30の案内により、締め付けブロック30が互いに常に同じ高さに位置し、締め付けリング28の軸が垂直に向くことが確保される。第1パイプ14に同軸な中空円筒状ベローズ34が、その上端が締め付けリング28の下面に対して気密にして開口部を有して適所に固定され、その下端がカバー22の上面に対して気密にして開口部を有して適所に固定される。ベローズ34の壁は、少なくとも部分的に曲げられて弾性材料を形成し、その結果、曲げ部分を引張る又はそれらと一緒に圧縮したとき、ベローズ34の高さは締め付けリング28の位置によって変化することができる。

【0032】また、締め付けリング28は円形カバープレート36を支持し、この円形カバープレート36同軸であって直径が若干小さく、支持パイプ38の上端を開じる。この支持パイプ38は、カバープレート36と同軸でそれより直径が小さく、カバープレート36の下面から下方に伸び、締め付けリング28通り、さらにベローズ34、カバー22の開口部、及び第1パイプ14の上部20通り、中央領域18の上端に近い中央領域14で終わる。

【0033】支持パイプ38は、その内部に配置されたバルブノズル40を下端にて支持する。バルブノズル40の底部を形成する円板状出口プレート42は、支持パイプ38の下端と同じ高さであり、支持パイプ38を閉鎖する。また、出口プレート42は、例えば直径0.5mmを有するバルブノズル40の中央の出口開口部44を有する。

【0034】バルブノズル40は、調節可能なサイクルでバルブノズル40を開閉することができる制御デバイス(図示せず)に、制御ライン(図示せず)によって接続される。バルブノズル40の入口開口部は、支持パイプ38

と同軸のパイプ状供給ライン46によってキャリヤガス溜(図示せず)に接続される。

【0035】中央領域18から下方に延びる第1パイプ14の下側区画48は、下端50で第1真空ポンプ(図示せず)のサクション部に接続される。中央領域18から右に延びる第2パイプ16の右手区画52は、第2パイプ16にフランジ接続したリフレクトロン質量分析計56の端壁54によって右手端部で閉じられる。

【0036】リフレクトロン56は、第2パイプ16と同軸で同じ直径を有し、端壁54から離れた端壁60によって閉じられる真空パイプ58を備える。真空パイプ58と同心であって真空パイプ38より若干小さい直径を有する複数のリング状減速電極62が、端壁60側の真空パイプ58の半分の中に配置される。端壁54に面する真空パイプ58の半分領域において、軸が垂直に向いたポンプパイプ64が真空パイプ58の中に開口する。ポンプパイプ64は、下端65で第2真空ポンプ(図示せず)のサクション部分に接続する。

【0037】第2パイプ16に面する側の端壁54は、第2パイプ16と同心でそれより小さい直径を有する検出パイプ66を支持する。真空チャンバー12の中に突き出る検出パイプ端部は閉じられ、検出パイプ66の中に配置されたリング状イオン検出器67を保持し、検出パイプ66はその端部が端壁54を貫いて真空パイプ58を開口し、リフレクトロン56に面する。

【0038】図2に示すように、検出パイプ66の閉鎖端部とリング状イオン検出器67のリング状開口部に侵入パイプ68が侵入し、侵入パイプ68は検出パイプ66に同軸で、イオンビームが真空チャンバー12から検出パイプ66に入り込むことを可能にする。真空チャンバー12の中に配置され侵入パイプ68の端部は、それと同軸のイオンアインゼルレンズ(ion einzel lens)69に取り囲まれ、このイオンアインゼルレンズ69は、両端が開いた中空円筒状であり、検出パイプ66に向いた端部に外側に出張ったカラー69aを備え、検出パイプ66から離れた端部に内側に出張ったカラー69bを備える。

【0039】イオンアインゼルレンズ69のイオン光学的軸は、侵入パイプ68の軸と一致する。イオンアインゼルレンズ69は、出鼻形の引込み電極71の中空部分70の開放端部に取り囲まれ、この部分は侵入パイプ68と同軸である。中空円筒状区画70は、例えば1.3cmの外径を有し、内側に出張ったカラー72を備え、カラー72の内径は、カラー69bの内径と侵入パイプ68の内径に一致し、カラー69bからカラー72の距離は、真空チャンバー12内に配置された侵入パイプ68の端部とカラー69bの距離に一致する。このことは、イオンアインゼルレンズ69の電場が、イオン光軸に垂直な向きでリング69bと交差する面に対して本質的に反対称であることを保証する。

【0040】さらに、中空円筒状区画70と同軸の開口仕切73がこの区画内に配置され、その円形区画の開口の

中に、イオンアインゼルレンズ69の焦点74がある。イオンアインゼルレンズ69から遠い中空円筒区画70の端部は、この区画に同軸の出鼻形引込み電極71の錐台形(frustum-shaped)チップ76によって閉じられる。このチップは、イオンビーム通過用の中央の入口孔78を有し、その直径は、中空円筒状区画70から遠い錐台形チップ76の端面直径に一致する。

【0041】また、引込み電極71の中空円筒状区画70は、中空円筒状区画70の外径より若干大きい内径を有する中空円筒状電場形成電極80によって囲まれる。図1に示すように、真空チャンバー12の中央領域18から左に延びる第2パイプ16の左手区画82は、円板状カバー84によって左手端部で閉じられる。真空チャンバー12に向いたカバー84の内側は、図2に示すように、第2パイプ16に同軸な従って引込み電極71にも同軸で、引込み電極71の中空円筒区画70と同じ直径を有する対向電極88の中空円筒状区画86を支持する。

【0042】カバー84から遠い端部で、対向電極88の錐台形チップ90によって中空円筒状区画86が閉じられる。錐台形チップ90は構造が引込み電極71の錐台形チップ76と同じであり、従って中央孔92もまた有し、その直径は、中空円筒区画86から遠い錐台形チップ90の端面の直径に一致する。また、対向電極88の中空円筒区画86は、それと同心でその直径が電場形成電極80に一致する中空円筒電場形成電極94に囲まれる。

【0043】引込み電極71の錐台形チップ76と対向電極88の錐台形チップ90は、第1パイプの軸15に関して互いに対称に配置される。引込み電極71、対向電極88、及び電場形成電極80と94は、それらと同軸の中空円筒静電シールド96によって取り囲まれ、中空円筒静電シールド96は、カバー84と侵入パイプ66のベースに支持され、そのケーシングは導電性材料で作成された格子で形成される。

【0044】中央領域18の中で、静電シールド96は、キャリヤーガス流のための本質的に円形の入口開口部98(バルブノズル40に面し、第1パイプ14の軸15と同心)、キャリヤーガス流のための本質的に円形の出口開口部98(第1パイプ14の下側区画に面し、同様に第1パイプ14の軸15と同心)、レーザービームのための本質的に円形の入口開口部102(第1パイプ14の軸15と第2パイプ16の軸17の両方に直角な向きの軸106と同心)、及びレーザービームのための本質的に円形の出口開口部104(入口開口部の反対側に位置し、同様に軸106と同心)を有する。

【0045】軸106は、パルスレーザー108(真空チャンバー12の外に配置)の光軸であり、そのレーザービーム110は、レンズ114(レーザー108と光軸106上の窓112の間に配置)によって焦点116(軸15、17、及び106の交点に位置する)に集められた後、真空チャンバー12の壁の中の窓112を通過する。焦点116を通った後、

レーザービーム110(この段階では発散性)は、第1窓112の向かい側に位置する第2窓118を通して再び真空チャンバー12を出る。

【0046】パルスレーザー108は、バルブノズル40内の制御装置(図示せず)によって制御され、バルブノズル40と同調させることができる。さらに、例えば210~400nmのような特定の波長範囲内でレーザー108は同調されることができ、一般に、約10⁶W/cm²の出力密度で例えば1~3mJのパルスエネルギーを供給する。

【0047】本発明の方法は、キャリヤーガス中のサンプル分子を検出するための本発明の装置を用い、次のようにして実施される。最初に、真空チャンバー12が第1真空ポンプによって、真空パイプ58が第2真空ポンプによって一般にそれぞれ約10⁻⁴Pa(10⁻⁶ミリバール)の圧力まで排気される。

【0048】検出すべきサンプル分子を含められたキャリヤーガス(例、アルゴン)が、キャリヤーガス溜(図示せず)の中に用意される。次いでこのキャリヤーガスは、チューブ状供給ライン46を満たす。次いで制御装置(図示せず)によってバルブノズル40を開ける。すると直ぐに供給ライン46の圧力P₀(例、1.013×10⁵Pa(1気圧))のキャリヤーガスが、直径D(例、0.5mm)のバルブノズル40の出口開口部44を通って真空チャンバー12に流出し、それによって第1パイプ14の軸15と同軸で錐台形に広がるキャリヤーガス流120が真空チャンバー12内で発生する。

【0049】このキャリヤーガス流120は、出口開口部44からx₁の距離の遠くまで延びる連続体ゾーン122と、連続体ゾーン122に続く出口開口部44からさらに長い距離xの分子ビームゾーン124からなる。連続体ゾーン122は、このゾーンにおいて距離xが長くなるにつれて、キャリヤーガス及びサンプル分子の流体温度が低下する特徴がある。このサンプル分子の冷却は共鳴促進多数光子イオン化(resonance enhanced multiphoton ionization)の適用のために望ましく、理由は、並進相当温度が約1Kに、回転相当温度が数Kに到達しないとサンプル分子が適切な選択性で共鳴的に励起されることができないためである。

【0050】ここで、所定の距離x₁に達すれば、キャリヤーガス粒子だけでなくサンプル分子も最低温度に到達する。一定温度であることによって特徴づけられる分子ビームゾーン124において、出口開口部44からの距離xがさらに長くなてもキャリヤーガス流120の密度のみが変化するに過ぎず、即ちこの密度は、キャリヤーガス流120の円錐形発散によって距離xの二乗に逆比例して低下する。

【0051】しかしながら、キャリヤーガスとそれに付随したサンプル分子の密度のこのような低下は望ましくなく、理由は、検出感度は検出される分子の密度に本質

的に比例するためである。距離 x_1 から離れるほど、キャリヤーガス流120は分析目的にとって結果的に次第に不都合になる。

【0052】ここで、最適条件は距離 x_1 の周りに広がり、従ってサンプル分子のイオン化は、この距離の近くのゾーンで好適に実施される。この目的のため、レーザービーム110の焦点116がバルブノズル40の出口開口部44から約 x_1 の距離を有するまで、あるいは言い換えれば、焦点116の付近のイオン化ゾーン126が、キャリヤーガス流120の連続体ゾーン122と分子ビームゾーン124の間の境界付近に位置するまで、締め付けリング28及びカバープレート36、支持パイプ38、及び最後にバルブノズル40が垂直方向に配置される。

【0053】ノズル40は、静電シールド96に殆ど触れるまで下方に配置することができる。これが例えば4 cmの外径を有するならば、ノズル40の出口開口部44と焦点116の間の距離はおよそ 2 cmまで減らすことができる。最適距離 x_1 は、バルブノズル40を移動させ、リフレクトロン56によって発生したイオン信号の変化を観察することによって実験的に求めるか、又は気体力学の検討から理論的に算出することができる。

【0054】AndersonとPennによると、ノズル40を通過する膨張の間に達することができる最終マッハ数 M_1 は、アルゴンのような単原子ガスについては、次式のように、ノズル直径 D (cm) 及びノズルに適用される圧力 P_0 (気圧) に依存する (参照文献として、例えば S.R. GoatesとC.H. Lin, Applied Spectroscopy Reviews, 25巻, 81~126 頁)。

$$M_1 = 133 (P_0 D)^{0.4} \quad (1)$$

マッハ数は、局所的な流速と局所的な音速の比である。次式によってノズル40の出口開口部からの距離 x と関係づけられ、

$$M = A (x/D)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、例えばアルゴンやヘリウムのような単原子キャリヤーガスの場合、断熱指数 α は $5/3$ 、比例定数 A は 3.26 である。

【0055】最終マッハ数 M_1 に到達する距離 x_1 は、それ以降で冷却が生じない距離に一致する。これは式(2)のマッハ数 M に最終マッハ数 M_1 を代入し、 M_1 の式(1)の右辺に置き換えることによって求められる。この結果、次式が得られる。

$$x_1 = 260.6 P_0^{0.6} D^{1.6}$$

ここで、 P_0 は気圧、 D は cm で表され、 x_1 は cm で与えられる。ノズルに適用する 1.013×10^5 Pa (1気圧) の圧力と 0.05 cm のノズル直径において、例えばアルゴンやヘリウムのような単原子キャリヤーガスでは約 2.2 cm の最適距離 x_1 が得られる。

【0056】イオン化ゾーン126と出口開口部44の間のこのような狭い距離は、通常の質量分析計では実現不可能であり、これはイオンを引き込むために使用される平

らなイオン格子が、それ自身で既に少なくとも 3 cm の横の広がりを有するためである。真空チャンバー12の真空度を高めるために付加的にスキマーを取り付けた場合、イオン化ゾーン126と出口開口部44の間にさらに距離を必要とする。

【0057】これに対し、キャリヤーガス中のサンプル分子を検出するための本発明の装置10の前記の態様において、イオン化ゾーン126と出口開口部44の間の下方距離は、容易に 2 cm 以下に下げることができる中空円筒静電シールド96の半径のみによって本質的に制限される。このことは、ノズル40の出口開口部44から平均距離 x のイオン化ゾーン126を、最適距離 x_1 に等しく又は少なくとも近くに配置可能であることを意味する。

【0058】アルゴンキャリヤーガスについて、例えば 100μ 秒のノズル開口時間の後、キャリヤーガス流120は定常流を形成する。それと同時に制御装置(図示せず)によってレーザー108のレーザーパルスが作動し、タイマー(図示せず)がリセットされ、スタートする。レーザービーム110が集中する焦点116の近辺のイオン化ゾーン126において、共鳴促進多数光子イオン化(REMPI)によってサンプル分子のイオン化がキャリヤーガス流120にそって起こり、適當なエネルギーを有する 1 以上の光子を吸収するごとに励起状態に転移し、次いでさらに光子(又はさらに複数の光子)を吸収することによってその状態からイオン化され、サンプル分子イオンが生成する。

【0059】また、この光イオン化は、焦点近辺にないレーザービームによって生じることもあり、それによってイオン化ゾーン126の大きさの増加と、付随的な検出プロセスの感度の増加が得られる。また、検出感度は、イオン化ゾーン126のレーザーエネルギー密度の減少によって高められる。ここで、サンプル分子の適度なイオン化確率を確保するため、エネルギー密度を過度に下げないように留意すべきである。

【0060】イオン化ゾーン126のサンプル分子は大幅に、即ち並進温度で約 1 K、回転温度で数 K まで冷却されるため、励起分子状態に転移させるに必要な光子エネルギーは狭い範囲に限定され、従って、転移に必要なエネルギーが光子エネルギー又はその小さなその整数倍から外れると、直ちに励起状態への転移確率従ってサンプル分子イオン化確率は大きく低下する。

【0061】転移エネルギーは分子に固有であるため、例えば同じ質量を有する別なアイソマーが、同調可能なレーザー108の波長変化によって選択的にイオン化されることがある。生成したサンプル分子イオンは、引力電場によってキャリヤーガス流120から外に引張られ、即ち、本質的にその軸の直角方向に、入口孔78を通って引込み電極71の中に引張られる。図2は、引力電場の等電位面128を数本の線で、等電位面128と交わるイオン経路130を数本の線で示している。

【0062】引込み電極71と対向電極88の共通縦軸に回転対称で、キャリヤーガス流120の軸を通るこの縦軸に直角に広がる面に反対称な引力電場が、絶対値が同じであるが符号が逆の電位を有する引込み電極71と対向電極88によって発生する。引き続き正のサンプル分子イオンが光イオン化の際に発生すると考えられる。この場合、引込み電極71は負の電位を有し、対向電極88は正の電位を有しなければならない。

【0063】サンプル分子のイオン化の間に電子が放出される。これらの電子の殆どは、引力電場によって中央孔92を通って対向電極88の中に引き込まれ、このため対向電極88の表面の外の粒子と全く衝突しない。対向電極88は、その表面の垂線が引込み電極71の方に向いた外面を有しないため、円錐チップ90の外側表面に電子衝突を受けることによってイオン化されて表面の外に出たイオン化粒子は、イオン化ゾーン126又は引込み電極71の方に移動せずに、本質的に静電シールド96の方に引力電場によって加速され、この結果、対向電極88から発したこれらの粒子は、リフレクトロン56又はキャリヤーガス流120に到達せず、キャリヤーガス粒子又は分解キャリヤーガス粒子、又はサンプル分子をイオン化させるような妨害を生じさせることはない。

【0064】同様に、引込み電極71は、その表面の垂線がイオン化ゾーン126の方に向いた外面を有しないため、円錐チップ90の外側表面にイオン衝突を受けることによってイオン化されて表面の外に出たイオン化粒子は、イオン化ゾーン126の方に移動せずに、本質的に静電シールド96の方に引力電場によって加速され、この結果、引込み電極71と対向電極88から発したこれらの粒子はキャリヤーガス流120に到達せず、キャリヤーガス粒子又は分解キャリヤーガス粒子、又はサンプル分子をイオン化させるような妨害を生じさせることはない。

【0065】大地電位の電場形成電極80と94によって、引込み電極71と電場形成電極80の間、及び対向電極88と電場形成電極94の間の等電位面128は圧縮され、それぞれ錐台形チップ76と90の領域のみが放射状に広がることができる。このことは、引込み電極71と対向電極88の共通縦軸の領域に強い曲率の等電位面128をもたらし、またこのことは、イオン化ゾーン126のエッジ領域からのサンプル分子イオンのイオン経路130が、この縦軸の方向にかなりの程度で移行するといった長所を有し、そのためサンプル分子イオンが入口孔78を通って引込み電極の内部に入る。

【0066】引力電場の回転対称により、イオン経路130は、引込み電極内の引込み電極71の縦軸上の共通交点で交わる。静電シールド96は、ノズル40が引力電場の回転対称性を損なうことを防止する。静電シールド96、引込み電極に対称な対向電極88、及び電場形成電極80と94を使用する長所が、本発明の装置10の別な態様による縦区画を示す図3と、図2を比較することにより特に明確

になる。この態様において、静電シールド96と電場形成電極80と94が省略され、引込み電極71と対称でない円板形の対向電極88が使用されている。その他は、前記の本発明の装置10の態様に同じである。

【0067】図3においては等電位ライン128が回転対称に広がらないことが明確に分かる。このため、イオン経路130もまた引込み電極71の縦軸の周りに対称にならず、ある条件によってはサンプル分子イオンがイオン検出器67に到達せず、又はリフレクトロン56の入口パイプ56にも到達しないことに帰着することがある。これに対し、図1と2に示した態様において、引力電場に応じた設計により、イオン経路130が、引込み電極71の縦軸上の本質的に一点で、即ちイオンアインゼルレンズ69の焦点で交わるようにすることができる。焦点74から出たイオン経路130は、その先の過程において、図2にいくつかの等電位面131を備えて表すイオンアインゼルレンズ69の電場によって入口パイプ68の軸に従ってリフレクトロン56の軸に平行にされる。

【0068】焦点74を通らず、従ってイオンアインゼルレンズ69によってリフレクトロン56の軸に平行にされなかったサンプル分子は、開口間仕切73によってリフレクトロン56入口パイプ68に近づけなくされる。また、開口間仕切73は、キャリヤーガス流120又は真空チャンバー12中の残存ガスの中性粒子が引込み電極71を通過してリフレクトロン56に入り込んでそこの真空を悪くするような中性粒子を僅かだけにさせるように設計することができる。

【0069】イオンアインゼルレンズ69によるイオン経路130の約平行化は、イオンゾーン126の広がりが、キャリヤーガス流120軸にそってだけでなくレンズビーム110の光軸にそって増加することを可能にし、従って、装置10の感度が、入口パイプ68を通過してリフレクトロン56に受けられるイオンビームの発散が過大でなくとも高められることを可能にする。

【0070】入口パイプ68を通過してリフレクトロン56に入ったサンプル分子イオンは、最初は一定速度で検出パイプ66を、次いで真空チャンバー12に向いた真空パイプ58の半分の中の無電場領域を走行する。この距離を飛行するに必要な時間は、サンプル分子イオンが引力電場内の加速によって得た速度に逆比例し、従ってサンプル分子イオンの質量が高くなると増加する。

【0071】無電場(field-free)領域の飛行の後、サンプル分子イオンは減速電極62の間に達し、その正の電位は、真空チャンバー12からの距離が増すと各々の減速電極62と隣の減速電極62で段階的に高くなり、このように減速電極62は進入するサンプル分子イオンに対して一緒に減速電場を発生する。この減速電場において、サンプル分子イオンは、逆転箇所に達するまで減速され、次いでその箇所から検出パイプ66の方向に再度加速され、減速電場に進入したと同じ速度であるが逆方向で減速電場

を再び離れる。ここでも減速電場内の滞留時間はサンプル分子イオンの質量が大きいと長い。

【0072】サンプル分子イオンは一般に、リフレクトロン56の軸に対して直角な僅かではあるが極小ではない速度成分を有するため、イオン経路130は厳密には反転せず、サンプル分子イオンは、真空チャンバー12に面した真空パイプ58の半分の無電場領域と検出パイプ66を一定速度で通過した後、瞬間的イオン流に比例する時間変換電気イオン信号を供給するイオン検出器67に達する。このイオン信号を、レーザーパルスの始動より経過した時間に対応させ、タイマーを利用して測定することにより、イオン信号とサンプル分子イオンの全飛行時間との関係を求めることができる。このサンプル分子イオンの全飛行時間は、その質量の平方根に比例する。

【0073】信号／ノイズの比を改良するため、多数のノズルパルス又はレーザーパルスについて求められたイオン信号の応答時間が平均される。図4は、本発明の装置10を用いて上記の仕方で得られた2,5-ジクロロトルエンの共鳴イオン信号飛行時間スペクトル132と、同様に2,5-ジクロロトルエンについて得られた非共鳴イオン信号飛行時間スペクトル134を示す。

【0074】共鳴スペクトル132は、2,5-ジクロロトルエンのイオン化確率が高い279.6 nmのレーザー波長を記録した。イオン化されたサンプル分子イオンは、イオン検出器67において、それぞれ160、162、164の原子単位を有する分子イオン質量に換算される3種類の異なる飛行時間の明瞭なピークを有するイオン信号を発生した。これらの質量は、同位体³⁵C1のC1原子を2個有する2,5-ジクロロトルエン(160原子単位)、同位体³⁶C1と³⁷C1のC1をそれぞれ1つ有する(162原子単位)もの、同位体³⁷C1のC1原子を2個有する(164原子単位)ものに対応した。

【0075】非共鳴スペクトル134は279.5 nmのレーザー波長を記録した。サンプル分子の光転移の鋭い鮮明度(definition)のため、この波長での2,5-ジクロロトルエンのイオン化確率は既に無限小であり、このためサンプル分子は全くイオン化されず、イオン検出器67によって供給されるイオン信号はバックグラウンドに一致するに過ぎない。

【0076】選択的イオン化と質量測定の組み合わせにより、アイソマーだけでなく同位体もまた相互に独立して検出することができる。例えば有機化合物のアイソマーは毒性が互いに明確に異なることがあり、このことが決定的に重要な場合がある。特定の用途に關係するガス混合物のスペクトル資料を系統的に収集することにより、検出すべきサンプル分子の種類を適當な感度で且つ妨害なしに測定することができるレーザー波長を決めることができる。このことは、利用できるレーザーシステムの同調範囲にある波長が、光イオン化のために選択できることを意味する。

【0077】適切なサンプル採取手段や必要によりサンプル富化システムを併用することにより、本発明の装置10はそれぞれの用途分野に調整され、工業プロセス分野、プロセス制御、及び環境モニター分野に有用であることができる。図5は、出口開口部44からのイオン化ゾーン126の平均距離xが小さくなると、共鳴イオン信号の強度が大きく増加する様子を明瞭に示す。四角は測定点を表し、実線はx⁻²に比例した理論値に相当する。

【0078】図6は、図5と同じ測定点を示し(二乗)、イオン信号を、出口開口部44からイオン化ゾーン126までの距離の二乗平均値の逆数に対してプロットしたものである。このグラフにおいて、直線はx⁻²に比例した理論値に相当する。このことから、測定値の点は實際上直線の近くに位置し、感度の増加は上記の物理的効果に起因すべきであり、例えば比較的短い距離xにおけるキャリヤガス流の高密度によるキャリヤガス粒子の比較的高い散乱によるような妨害作用によって損なわれていないことが結論づけられる。

【0079】最後の図7は、2.5 cmのノズル40の出口開口部44からのイオン化ゾーン126の距離における、共鳴イオン信号とジクロロトルエンのサンプル分子濃度との関係を対数一対数プロットで示す。本発明の装置10における検出限界は、信号／ノイズの比が1で測定時間が10秒において0.1 ppbであり、従来技術における測定装置での17 ppbに対比される(参考文献、Cooleyら、Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97巻、1993年、1516頁)。

【0080】また、図7は、本発明の装置10が、少なくとも4桁にわたる非常に広い濃度範囲でサンプル分子の定量的検出を可能にすることを示している。リフレクトロン56は高い質量分解能を得るに特に適切であり、この理由は、同じ質量を有するが引込み電極71から種々の距離でイオン化され、従って引力電場から種々のエネルギーを吸収したサンプル分子イオン間の飛行時間の違いを最少限にするためである。

【0081】引込み電極71から遠い位置でイオン化され、従って引力電場によって比較的高速まで加速されたサンプル分子イオンは、引込み電極71から近い位置でイオン化されたサンプル分子イオンよりも短時間でリフレクトロン56の無電場領域の距離を通過する。その代わり、それらは、減速電極62によって発生した減速場内に比較的長時間留まることが言え、その理由は、比較的高い初期速度から反転箇所のゼロ速度まで、比較的低速のサンプル分子と同様な遅延時間で減速されなければならないためである。このことを説明するため、図1は、低速サンプル分子の短経路130aと高速サンプル分子の長経路130bを示す。

【0082】従って、サンプル分子によって通過される無電場領域の距離と減速電場の強度を適当に調整することにより、サンプル分子イオンの全飛行時間が、引込み

電極71からの種々のイオン化の距離に本質的に依存しないようにすることができる。このことは、イオン化ゾーン126の範囲をキャリヤーガス流120の軸に対して横方向に広げることを可能にし、また発生するサンプル分子イオンの数を増加させ、従ってサンプル分子の検出感度を高めることを可能にする。

【0083】他方で、対向電極88から発したイオンは、引力電場内で非常に高い運動エネルギーを獲得し、リフレクトロン56の減速電場によって完全には減速されず、従って反転しないため、イオン検出器67に到達しない。イオンされていないサンプル分子を同伴するキャリヤーガス流120は、出口開口部100と真空チャンバー12の下側区画を通過し、必要な真空を維持するために真空チャンバー12からキャリヤーガス分子とイオン化されていないサンプル分子を排気するための第1真空ポンプに流れれる。

【0084】イオン化ゾーン126と出口開口部44との狭い間隔によりスキマーを省略しているため、スキマーとノズル40の出口開口部44の間にさらに真空ポンプを接続することはあり得ない。第1真空ポンプがそれ自身で真空チャンバー12の真空を維持することができるために、パルス作動バルブノズル40を、パルス/休止の比で0.15未満、好ましくは0.075未満の比で操作することが好ましい。

【0085】典型的に約150μ秒の開口時間のパルス終了時に、バルブノズル40が閉じられ、イオン最長飛行時間の終了時にタイマーが止められる。パルスの後の休止の際、第1真空ポンプと第2真空ポンプが、真空チャンバー12又は真空パイプ58から残存キャリヤーガス又はサンプル分子を排気し、その後、バルブノズル40が開いて新しい測定サイクルが開始される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のキャリヤーガス中のサンプル分子を検出する装置の部分的に破断した透視図である。

【図2】本発明の装置の図1の線2-2にそった縦断面と、引力電場の等電位面を示す図である。

【図3】引込み電極に対称でない対向電極を備え、静電シールドと電場形成電極を備えていない、本発明の装置の1つの態様の図2に対比される図である。

【図4】2種類の波長の光子をイオン化に使用し、2,5ジクロロトルエンについて図1と2の本発明の装置で得られたマススペクトルを示す図である。

【図5】イオン信号強度と、ノズル出口開口部からイオン化ゾーンまでの平均距離との関係を示す図である。

【図6】イオン信号強度と、ノズル出口開口部からイオン化ゾーンまでの平均距離の二乗の逆数との関係を示す図である。

【図7】イオン信号強度と、キャリヤーガス中のサンプル分子(ジクロロトルエン)の濃度の関係を $\log - \log$ のプロットで示す図である。

【符号の説明】

10 1…サンプル分子分析装置

12…真空チャンバー

56…リフレクトロン

67…イオン検出器

71…引込み電極

80…電場形成電極

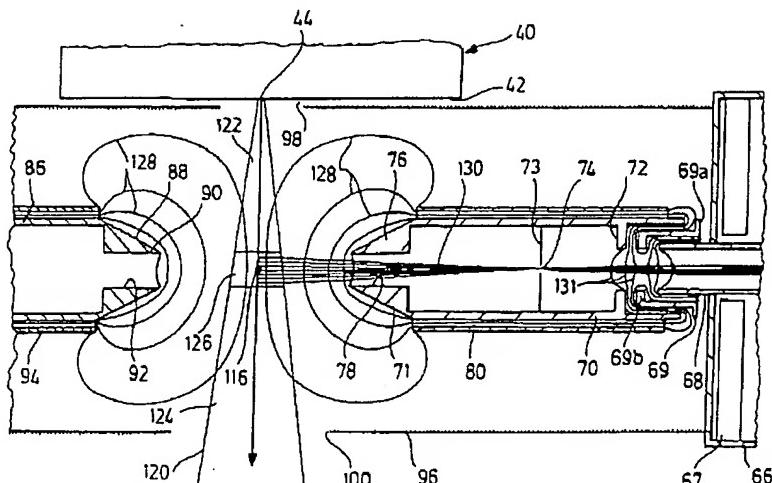
96…静電シールド

108…レーザー装置

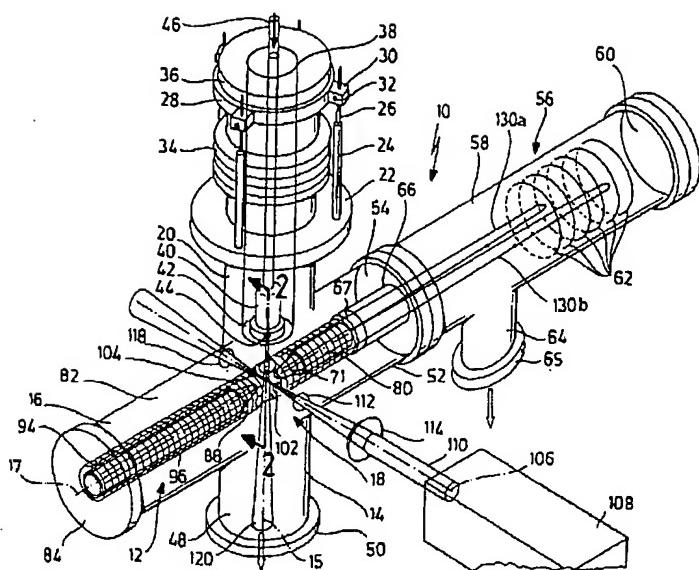
126…イオン化ゾーン

30 130…イオン経路

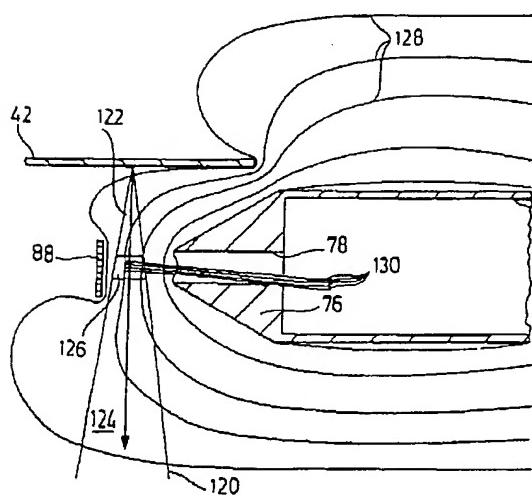
【図2】



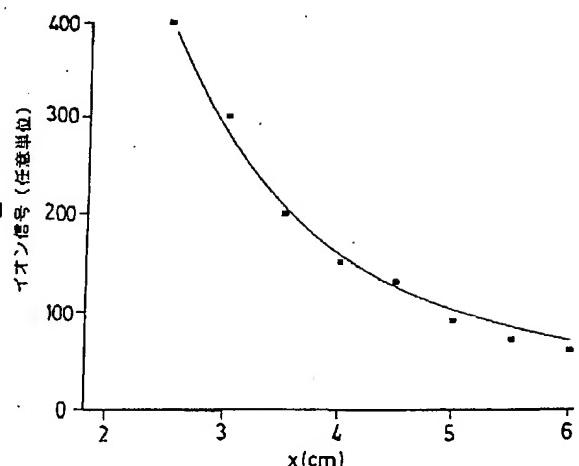
【図1】



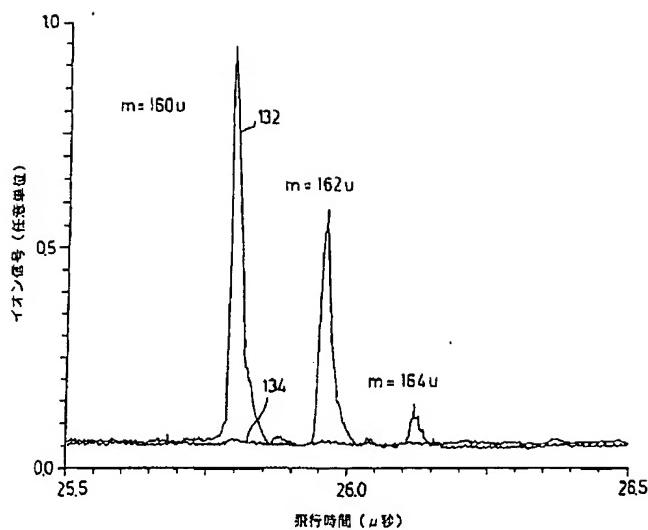
【図3】



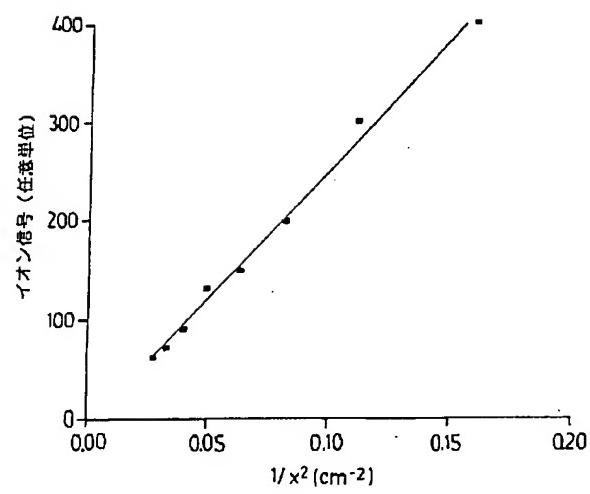
【図5】



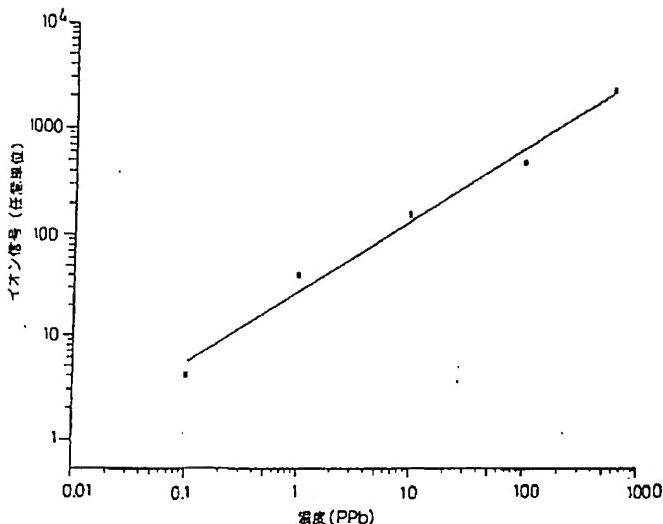
【図4】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成8年3月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 分子ビームゾーンと連続体ゾーンの間の境界の、ノズル出口開口部からの距離 (x_1) が求められ、サンプル分子が、ノズル出口開口部から $0.5x_1 \sim 3x_1$ の距離 (x) でイオン化されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 サンプル分子が、ノズル出口開口部から $0.8x_1 \sim 2x_1$ の距離 (x) でイオン化されることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 サンプル分子が、ノズル出口開口部から 7 cm 未満でイオン化されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 引力電場が、 3 cm 未満の外径を有する出鼻形引き込み電極によって発生することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】 キャリヤーガスのパルス化された流れが、 0.15 cm 未満のパルス／休止の比で発生することを特徴とする請求項4に記載の方法。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項25

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項25】 イオン化ゾーン(126)が、ノズル(40)出口開口部(44)から $0.8x_1 \sim 2x_1$ の距離を有することを特徴とする請求項24に記載の装置。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項26

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項26】 イオン化ゾーン(126)が、ノズル(40)出口開口部(44)から7cm未満の距離(x)を有することを特徴とする請求項23～25のいずれか1項に記載の装置。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項27

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項27】 引力電場発生手段が、3cm未満の外径を有する出鼻形引込み電極(71)を備えたことを特徴と

する請求項23～26のいずれか1項に記載の装置。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項29

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項29】 0.15未満のパルス/休止の比でパルス化されたキャリヤーガス流(120)が、パルスされたノズル(40)によって発生可能であることを特徴とする請求項28に記載の装置。

フロントページの続き

(72)発明者 ハラルド オーザール
ドイツ連邦共和国, 73760 オスト菲尔
デルン, レッシングシュトラーセ 3

(72)発明者 ラインホルト タンナー
ドイツ連邦共和国, 70191 ストゥットガ
ルト, クノールシュトラーセ 26